

Atty. Dkt No.
32301W225

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Jürgen MEYER, et al.

U.S. Serial No.: To Be Assigned

Group Art Unit: To Be Assigned

Filed: October 19, 2001 (Herewith)

Examiner: To Be Assigned

For: FUNCTIONALIZED SILICAS

CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, Applicant hereby claims the benefit of the filing date of **European Patent Appln. No. 00122 954.1.**, filed in **Europe** on **October 21, 2000**.

In support of this priority claim, Applicants submit herewith a certified copy of the priority application.

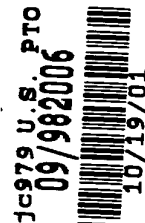
Respectfully submitted,

SMITH, GAMBRELL & RUSSELL, LLP

By: _____

Robert G. Weilacher, Reg. No. 20,531
1850 M Street, N.W., Suite 800
Washington, D.C. 20036
Telephone: (202) 659-2811
Fax: (202) 263-4329

Dated: October 19, 2001







Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

10979 U.S. PRO
09/982006
10/19/01

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

00122954.1

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE, 03/08/01
LA HAYE, LE



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation

Anmeldung Nr.:
Application no.: 00122954.1
Demande n°:

Anmeldetag:
Date of filing: 21/10/00 ✓
Date de dépôt:

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
Degussa AG
40474 Düsseldorf
GERMANY

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:
Funktionalisierte Kieselensäuren

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:	Tag:	Aktenzeichen:
State:	Date:	File no.
Pays:	Date:	Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:
C09C1/30, C09C3/12, C09D7/12, C09D175/04, C08K9/06

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

Die Anmeldung wurde am 22.02.2001 vom ursprünglichen Anmelder :
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft, D-60287 Frankfurt, auf den
oben genannten Anmelder umgeschrieben.

EPO - Munich
63

21. Okt. 2000

1

Funktionalisierte Kieselsäuren

Die Erfindung betrifft funktionalisierte Kieselsäuren, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

Es ist bekannt, flammenhydrolytisch gewonnenes

5 Siliziumdioxid mit einer Oberfläche von 40 bis 200 m²/g mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan umzusetzen. Das erhaltene Siliziumdioxid wird anschliessend mit einer weiteren Hülle aus (Meth)acrylatpolymeren beschichtet und anschliessend in Dentalmassen eingesetzt (EP 0 142 784 A1).

10 Gegenstand der Erfindung sind funktionalisierte Kieselsäuren, gekennzeichnet durch auf der Oberfläche fixierte funktionelle Gruppen, wobei die Gruppen 3-Methacryloxypropylsilyl und/oder Glycidylloxypropylsilyl sind.

15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen funktionalisierten Kieselsäuren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Kieselsäure in einem geeigneten Mischgefäß unter intensivem Mischen, gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder
20 verdünnter Säure und anschliessend mit einem Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, gegebenenfalls 15 bis 30 Minuten nachmischt und bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis
25 6 h tempert.

Als Kieselsäure kann bevorzugt eine pyrogen auf dem Wege der Flammenhydrolyse von SiCl₄ hergestellte Kieselsäure eingesetzt werden. Derartige pyrogene Kieselsäuren sind bekannt aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie,
30 4. Auflage, Band 21, Seite 464 (1982).

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann eine pyrogene Kieselsäure mit einer Oberfläche von ca. 200 m²/g eingesetzt werden (Aerosil 200).

- Als Oberflächenmodifizierungsreagens kann man monomere
- 5 Substanzen wie 3-Methacryloxypropyltrialkoxysilan und/oder Glycidylloxypropyltrialkoxysilan einsetzen, wobei Alkoxy gleich Methoxy-, Ethoxy- und/oder Propoxy - sein kann.

- Die Menge an Silan kann in Bezug auf die Kieselsäure so dosiert werden, dass kein oder nur ein kleiner Überschuss
- 10 entsteht. Gegebenenfalls kann der Überschuss an Silan bei der Temperung wieder entfernt werden.

Die erfindungsgemässe Kieselsäure kann in lösemittelhaltigen Lacken, zum Beispiel 2-Komponenten-Polyurethan-Lacken, eingesetzt werden.

- 15 Die erfindungsgemässen funktionalisierten Kieselsäuren weisen den folgenden Vorteil auf:
- Bei der Verwendung in lösemittelhaltigen Lacken, wie zum Beispiel 2-Komponenten-Polyurethan-Lacken, wird die Kratzfestigkeit der Lackoberfläche erhöht.
- 20 Erfindungsgemäß können als Kieselsäure zur Silanisierung die pyrogen hergestellten Kieselsäuren gemäss Tabelle 1 eingesetzt werden.

Tabelle 1

Physikalisch Chemische Daten von AEROSIL

Prüfmethode		AEROSIL 90	AEROSIL 130	AEROSIL 150	AEROSIL 200	AEROSIL 300	AEROSIL 380	AEROSIL OX 50	AEROSIL TT 600
Verhalten gegenüber Wasser		hydrophil							
Aussehen		lockeres weißes Pulver							
Oberfläche nach BET ¹⁾	m ² /g	90±15	130±25	150±15	200±25	300±30	380±30	50±15	200±50
Mittlere Größe der Primärteilchen	nm	20	16	14	12	7	7	40	40
Stampfdichte ca.-Wert ²⁾ verdichtete Ware (Zusatz "V") VV-Ware (Zusatz "VV") ¹²⁾	g/l	80	50	50	50	50	50	130	60
	g/l	120	120	120	120	120	120		
	g/l g/l			50/75	50/75 120	50/75 120			
Trocknungs- verlust ³⁾ (2 Stunden bei 105 °C) bei Verlassen d. Lieferwerkes	%	<1,0	<1,5	<0,5 ⁹⁾	<1,5	<1,5	<2,0	<1,5	<2,5
Glühverlust ^{4) 1)} (2 Stunden bei 1000 °C)	%	<1	<1	<1	<1	<2	<2,5	<1	<2,5
pH-Wert ⁵⁾		3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,8-4,8	3,6-4,5
SiO ₂ ⁶⁾	%	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8
Al ₂ O ₃ ⁶⁾	%	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,08	<0,05
Fe ₂ O ₃ ⁶⁾	%	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01	<0,003
TiO ₂ ⁶⁾	%	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
HCl ^{6) 10)}	%	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
Siebrückstand ⁶⁾ (nach Mocker, 45 µm)	%	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,2	<0,05
Gebindegröße (netto) ¹¹⁾	kg	10	10	10	10	10	10	10	10

1) in Anlehnung an DIN 66131	7) bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz
2) in Anlehnung an DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt)	8) bezogen auf die 2 Stunden bei 1000 °C geprühte Substanz
3) in Anlehnung an DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21	9) spezielle vor Feuchtigkeit schützende Verpackung
4) in Anlehnung an DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23	10) HCl-Gehalt ist Bestandteil des Glühverlustes
5) in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24	11) V-Ware wird in Säcken zu 20 kg geliefert
6) in Anlehnung an DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20	12) VV-Ware wird zur Zeit ausschließlich vom Werk Rheinfelden geliefert

Beispiel 1:

AEROSIL 200 wird mit 4 Teilen Wasser und 18 Teilen 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan (zum Beispiel DYNASILAN MEMO) gemischt und bei 140 °C unter Schutzgas getempert.

- 5 Die erhaltene Kieselsäure hat folgende Eigenschaften:

BET [m ² /g]	138
Stampfdichte [g/l]	52
pH-Wert	4,6
C-Gehalt	5,7
Trocknungsverlust [%]	0,8
Glühverlust [%]	9,7
DBP-Zahl [%]	228

Beispiel 2:

- AEROSIL 200 wird mit 3 Teilen Wasser und 16 Teilen 3-Glycidioxypropyl-trimethoxysilan (zum Beispiel DYNASILAN GLYMO) gemischt und bei 140 °C unter Schutzgas getempert.
- 10 Die erhaltene Kieselsäure hat folgende Eigenschaften:

BET [m ² /g]	165
Stampfdichte [g/l]	53
pH-Wert	4,9
C-Gehalt	5,5
Trocknungsverlust [%]	1,5
Glühverlust [%]	8,7
DBP-Zahl [%]	242

Versuch 1:

Für die Untersuchung der Verbesserung der Kratzfestigkeit ist ein konventioneller 2-Komponenten-Polyurethan-Lack verwendet worden. Die Rezeptur für den Lack sowie die
 5 Herstellung einschließlich der Applikation sind im Folgenden zusammengefasst:

Rezeptur:

		Gew. Teile
Reibgut	Setalux C 1152,	53,3
	XX - 51,50 %ig (Akzo Nobel)	
	Butylacetat 98 %ig	6,7
	Xylol	6,7
	AEROSIL (Kieselsäure gemäss Beispiel 1)	5,0
Σ		71,7
Auflackung:	Setalux C 1152,	1,1
	XX - 51,50 %ig (Akzo Nobel)	
	Xylol	12,2
	Ethoxypropylacetat	1,5
	Butylglykolacetat	1,5
Härter:	Desmodur N 75 (Bayer)	17,0
Σ		105,0

Bindemittelkonzentration: 40 %

10 AEROSIL berechnet auf Reibgut (FK): 18,8 %

AEROSIL berechnet auf Lack (Gesamt): 5 %

AEROSIL berechnet auf Lack (FK): 12,5 %

Herstellung und Applikation der Lacke

Das Setalux wird mit den Lösemitteln vermischt.

Anschliessend wird zur Vordispergierung das AEROSIL mit dem Dissolver (Scheibe Ø 45 mm) in dieses Gemisch

- 5 eingearbeitet und 5 min bei 2000 Upm vordispergiert. Die Mischung wird in einer Labor-Perlmühle 30 min bei 2500 Upm und 60 % Pumpleistung unter Verwendung von Glasperlen (Ø ca. 1 mm) dispergiert. Die Dispergiergüte wird mit einem Grindometer, 25 µm, nach DIN ISO 1524 überprüft. Er muss
10 kleiner 10 µm sein.

Die Auflackung des Reibgutes erfolgt gemäss der Rezeptur, wobei die Komponenten mit einem Flügelrührer bei 2000 Upm vermischt werden. Auf die gleiche Weise wird der Härter untergerührt.

- 15 Nach Einstellung der Lacke auf Spritzviskosität nach DIN 53411 werden die Lacke mittels Spritzapplikation auf schwarz lackierte Bleche, zum Beispiel DT 36 (Fa. Q-Panel), appliziert (Schichtdicke etwa 40-50 µm). Nach dem Spritzen werden die Bleche 24 h bei Raumtemperatur und anschliessend
20 2 h in einem Trockenofen bei 70 °C getrocknet.

Kratzversuche:

Mit Hilfe einer Scheuer- und

Waschbeständigkeitsprüfmaschine (Fa. Erichsen, Bürste mit Schweineborsten) werden die Bleche mit einer Quarz/Wasser

- 25 Aufschlämmung (100 g Wasser + 1 g Marlon A 350, 0,25 %ig + 5 g Millicarb BG) gescheuert. Der Glanz vor und 10 min nach dem Scheuern wird mit einem Reflektometer (20 ° Einstrahlwinkel) bestimmt.

Tabelle 2

Zusammenfassung der lacktechnisch relevanten Eigenschaften der flüssigen Lacke sowie der applizierten und getrockneten Filme:

	AEROSIL 200	Kieselsäure/ (Beispiel 1)	Referenz
Grindometerwert [µm]	<10	<10	-
Viskosität (Reibgut) [mPas]		1000	180
6 upm			
60 upm	534		
	464	600	143
Viskosität (Lack + Härter) [mPas]			
6 Upm			
60 Upm	166	180	75
	141	147	62
Verdünnung (Einstellung auf 20 s DIN 4 mm) [%]	11,5	8,5	1,7
Kratzfestigkeit			
20 °-Reflektometerwert vor Kratzen	90,9	87,6	91,3
40 Hübe mit Sikron F 500	66,4	73,0	50,7
20 °-Reflektometerwert	73,0	83,3	55,5
Restglanz [%]			
100 Hübe mit Millicarb BG	79,2	80,5	68,4
20 °-Reflektometerwert	87,1	91,9	74,9
Restglanz [%]			

21. Okt. 2000

Patentansprüche

1. Funktionalisierte Kieselsäuren, gekennzeichnet durch auf
der Oberfläche fixierte funktionelle Gruppen, wobei die
Gruppen 3-Methacryloxypropylsilyl und/oder
5 Glycidyloxypropylsilyl sind.
2. Verfahren zur Herstellung der funktionalisierten
Kieselsäuren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass man eine Kieselsäure in einem geeigneten Mischgefäß
unter intensivem Mischen, gegebenenfalls zunächst mit
10 Wasser oder verdünnter Säure und anschliessend mit einem
Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus
mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht,
gegebenenfalls 15 bis 30 Minuten nachmischt und bei
einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum
15 von 1 bis 6 h tempert.
3. Verwendung der funktionalisierten Kieselsäuren gemäss
Anspruch 1 in Lacken.



1

2

3

4

5

6

Zusammenfassung

Funktionalisierte Kieselsäuren

Funktionalisierte Kieselsäuren mit 3-
Methacryloxypropylsilyl- und/oder Glycidyloxypropylsilyl-
5 Gruppen an der Oberfläche werden hergestellt, indem man die
Kieselsäuren mit dem Silan vermischt und tempert.
Die Kieselsäuren werden zum Beispiel in lösemittelhaltigen
Lacken eingesetzt.

